



University of Groningen

## Optical activity in chemiluminescence

Numan, Henk

**IMPORTANT NOTE:** You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

### *Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

### *Publication date:*

1978

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

### *Citation for published version (APA):*

Numan, H. (1978). Optical activity in chemiluminescence. s.n.

### **Copyright**

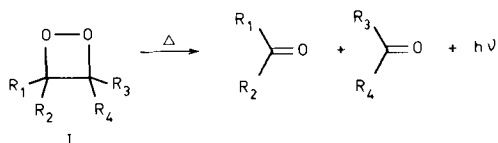
Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

### **Take-down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

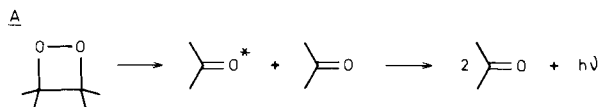
Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Dit proefschrift beschrijft de resultaten van het onderzoek dat tot doel had de synthese van een optisch actief stabiel 1,2-dioxetaan (I) en het meten van eventuele optische activiteit van het licht, dat wordt uitgezonden (chemiluminescentie) wanneer dit chirale 1,2-dioxetaan thermisch ontleedt onder vorming van tenminste één chiraal keton fragment (b.v.  $R_1R_2C=O$ , optisch actief).



Het uitzenden van licht "bioluminescentie" heeft de mens al heel lang geboeid. Representatieve voorbeelden van organismen, die deze eigenschap bezitten, zoals de vuurvliegjes, de glimwormen en lichtgevende organismen in de zee, spreken tot een ieders verbeelding.

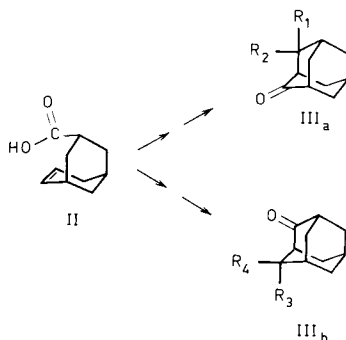
Algemeen beschouwt men de laatste jaren de ontleding van 1,2-dioxetanen als een modelsysteem voor deze bioluminescentie. Wanneer de 1,2-dioxetanen thermisch ontleed worden, geven ze ketonen in de aangeslagen toestand (zie Schema A). Vallen deze moleculen



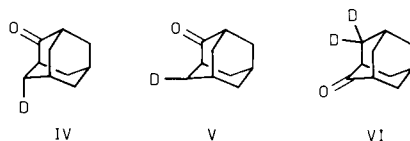
terug naar hun grondtoestand dan kunnen ze hierbij licht uitzenden. Aangezien het meten van optische activiteit in luminescentie informatie kan geven over de geometrie van het molecuul in zijn aangeslagen toestand, kan het meten van optische activiteit in chemiluminescentie misschien indirect informatie geven over het ontledingsmechanisme van 1,2-dioxetanen.

Hoofdstuk 1 geeft een korte inleiding over bioluminescentie, 1,2-dioxetanen en het verschijnsel circulaire polarisatie in luminescentie (CPL): dat is het meten van optische activiteit van het licht, dat wordt uitgezonden door chirale moleculen in de aangeslagen toestand. Deze moleculen zijn door *LL-absorptie* in de aangeslagen toestand gebracht.

In Hoofdstuk 2 wordt een nieuwe syntheseroute beschreven om optisch actieve adamantaanverbindingen III te maken. Deze route gaat uit van optisch actief zuur II. De absolute configuratie van dit zuur is vastgesteld en geeft door chemische correlatie ook steeds de absolute configuraties van de producten (IIIa of IIIb).

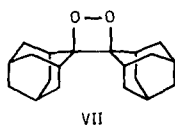


In Hoofdstuk 3 wordt de route, zoals beschreven in Hoofdstuk 2, gebruikt voor de synthese van chirale adamantanonverbindingen, welke alleen optisch actief zijn, doordat een waterstofatoom vervangen is door deuterium. De synthese en de chiroptische eigenschappen van IV, V en VI met bekende absolute configuratie maken

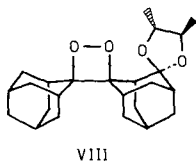


het mogelijk antwoord te geven op de vraag: "Hoe gedraagt deuterium zich t.o.v. de Oktant Regel voor Ketonen?".

Hoofdstuk 4 geeft de eerste kristalstructuur van een 1,2-dioxetaan, het adamantylideenadamantaan-1,2-dioxetaan VII en beschrijft de syntheses van enkele niet-symmetrische 1,2-dioxetanen, afgeleid van VII.



In Hoofdstuk 5 staan de syntheses van twee optisch actieve 1,2-dioxetanen en de eerste succesvolle meting van optische activiteit in chemiluminescentie en wel van licht afkomstig van de thermische ontleding van VIII.



*Handwritten notes:*  
 1970